

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-104542

(43)Date of publication of application : 15.04.1994

(51)Int.Cl.

H05K 1/05  
B32B 15/08  
C08G 73/10

(21)Application number : 04-273849

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 17.09.1992

(72)Inventor : TOMARU KAZUHIKO  
KATO HIDETO  
SHIMAMOTO NOBORU  
OKINOSHIMA HIROSHIGE

(54) METAL BASE WIRING BOARD

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance heat resistance, withstand voltage, and reliability under high humidity by forming a dielectric layer of a resin composition containing a siloxane bonded/containing polyimide or a polyimide having an alkoxysilyl group at the end of molecular chain.

CONSTITUTION: A circuit conductor layer is laminated on a metal base substrate through a dielectric layer formed of a resin composition containing a siloxane bonded/containing polyimide or a polyimide having an alkoxysilyl group at the end of molecular chain. The resin composition is obtained by kneading the polyimide and an inorganic filler having high thermal conductivity under existence of organic solvent. The siloxane bonded/containing polyimide is obtained through reaction of an organic acid anhydride, an organic diamine, and a bifunctional siloxane monomer. This composition enhances heat resistance, withstand voltage, and reliability under high humidity.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-104542

(43)公開日 平成6年(1994)4月15日

(51)IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 1/05	A	8727-4E		
B 3 2 B 15/08	J			
C 0 8 G 73/10	NTF	9285-4J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全12頁)

(21)出願番号 特願平4-273849

(22)出願日 平成4年(1992)9月17日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 都丸 一彦

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(72)発明者 加藤 英人

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(74)代理人 弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属ベース配線基板

(57)【要約】

【構成】 金属ベース基板上に絶縁層を介して回路用導体層を積層した金属ベース配線基板において、上記絶縁層をシロキサン結合含有ポリイミド及び／又は分子鎖末端にアルコキシシリル基を有するポリイミドを含む樹脂組成物で形成することを特徴とする金属ベース配線基板を提供する。

【効果】 本発明によれば、耐熱性、耐電圧性、高湿下で使用した場合の信頼性に優れ、ハイブリッド集積回路用として好適な金属ベース配線基板を得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属ベース基板上に絶縁層を介して回路用導体層を積層した金属ベース配線基板において、上記絶縁層をシロキサン結合含有ポリイミド及び／又は分子鎖末端にアルコキシシリル基を有するポリイミドを含む樹脂組成物で形成することを特徴とする金属ベース配線基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性、耐電圧性、高湿下で使用した場合の信頼性に優れ、特にハイブリッド集積回路用として好適な金属ベース配線基板に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、ハイブリッド集積回路用金属ベース配線基板として、アルミニウム、鉄、鉄-ニッケル合金等の金属ベース基板上に絶縁層を介して銅箔等の導体を貼着し、積層したものが使用されている。特に絶縁層を形成する材料としては種々のものが提案されており、例えば実公昭46-25756号、特開昭56-62388号公報には、エポキシ系樹脂接着剤に高熱伝導性無機充填剤を添加した材料で絶縁層を形成することが提案されている。しかし、エポキシ樹脂は、その製造過程において副成する $\text{Cl}^-$ イオンが残存するので、高湿度下での $\text{Cl}^-$ イオンのマイグレーションが起こり、このため絶縁特性が低下し、信頼性に問題があった。

【0003】また、特公昭63-49920号、特開昭63-205987号、特開平2-108529号には、ポリイミド樹脂に高熱伝導性無機充填剤を添加した材料で絶縁層を形成することが提案されている。しかし、ポリイミド樹脂は優れた耐熱性を与えるために300℃付近の温度で熱プレスすることが必要であり、しかも長時間加熱しない場合はポリイミド樹脂のアンカー効果による接着性が発現されないという問題がある。また、特開平2-108529号公報で提案された絶縁層材料は、本来ポリイミド樹脂と相溶しないシランカップリング剤やチタン系カップリング剤を添加しているため、ポリイミド樹脂の物性が損なわれるという問題もある。

【0004】更に、特開昭63-205987号公報には、ポリイミド樹脂と金属ベース基板との接着性を改善する目的でカップリング剤をこれらの間に塗布することが提案されているが、この方法はカップリング剤を塗布する工程が必要となるため、製造工程が多くなり、コストアップにつながるという問題がある。

【0005】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、耐熱性、耐電圧性に優れ、高湿下で使用した場合の信頼性が高く、ハイブリッド集積回路用として好適な金属ベース配線基板を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、金属ベース基板上に絶縁層を介して回路用導体層を積層した金属ベース配線基板において、上記絶縁層をシロキサン結合含有ポリイミド及び／又は分子鎖末端にアルコキシシリル基を有するポリイミドを含む樹脂組成物で形成した場合、下記のような優れた特性を有する金属ベース配線基板が得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【0007】(1) 260℃/1時間のはんだ耐熱試験で回路用導体層(銅箔)の180°ピール強度が2.0 kg/cm以上と高く、高温加熱時に導体層が絶縁層から剥離することがないので、はんだ付けを容易に行うことができる。

(2) 10 kV/0.1 mm以上の耐電圧を有するので、コレクタ電流が20 Aのハイパワー用途に使用することができる。

(3) 絶縁層中に残存イオンがないので、高湿下で使用する場合もイオンマイグレーションによる絶縁性能の低下がなく、長期信頼性に優れる。

(4) シロキサン結合含有ポリイミドは $T_g$ (ガラス転移温度)が低いので、熱プレス温度を低く設定することができるので、特殊な熱プレスを必要とせず、また、加熱に要する時間も従来の約1/3(10分程度)で十分なので、コスト的に有利である。

(5) シロキサン結合含有ポリイミドは、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンに可溶であり、このため高熱伝導性無機充填剤を混合する場合に攪拌混合機を用いて容易に行うことができるばかりでなく、金属ベース基板上に塗布する場合もキャスト、スプレーコート、スクリーン印刷、スピンコートなどの方法を用いて容易に行うことができるので、量産性に優れている。

(6) 分子鎖末端にアルコキシシリル基を有するポリイミドは、加水分解性アルコキシシリル基を分子鎖末端に有するので接着性が容易に発現され、このためプライマーの添加及びプライマーの前処理が不要である。

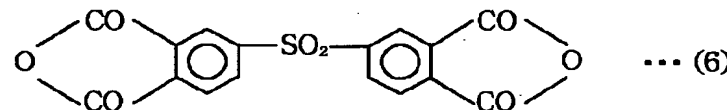
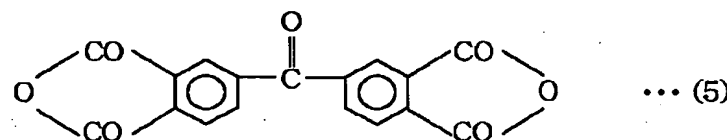
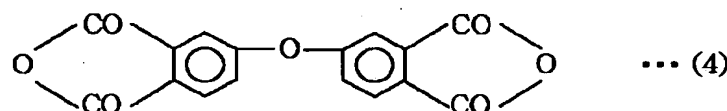
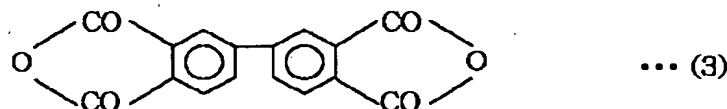
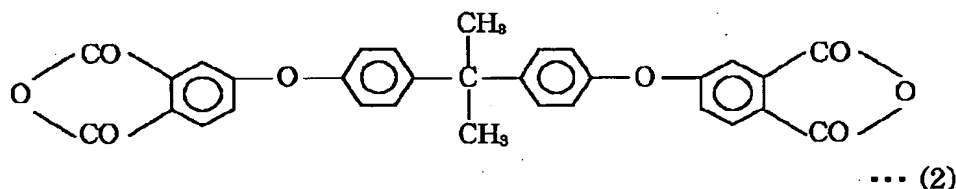
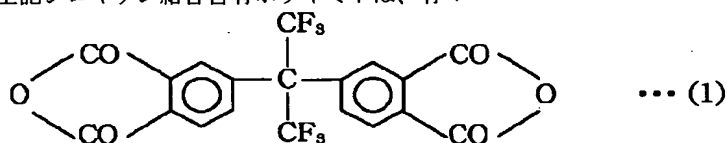
【0008】以下、本発明を更に詳しく説明すると、本発明の金属ベース配線基板は、金属ベース基板上に絶縁層を介して回路用導体層を積層した金属ベース配線基板において、上記絶縁層をシロキサン結合含有ポリイミド及び／又は分子鎖末端にアルコキシシリル基を有するポリイミドを含む樹脂組成物で形成することを特徴とするものである。

【0009】ここで、金属ベース基板としてはアルミニウム、銅、鉄、鉄-ニッケル合金、モリブデン、ジュラルミンなどを使用することができる。この場合、絶縁層との接着強度の点から金属ベース基板の表面を化成処理するなどのことができ、例えばアルミニウム基板の場合は陽極酸化処理することができる。なお、この金属ベー

ス基板の厚さは0.1～20mmとすることが好ましい。

【0010】上記金属ベース基板の上に形成する絶縁層は、シロキサン結合含有ポリイミド及び／又は分子鎖末端にアルコキシシリル基を有するポリイミドを含む樹脂組成物で形成するものであるが、この樹脂組成物は、溶媒可溶性のシロキサン結合含有ポリイミド及び／又は分子鎖末端にアルコキシシリル基を有するポリイミドと高熱伝導性無機充填剤とを有機溶媒の存在下で混合した樹脂組成物からなるものが有効である。

【0011】上記シロキサン結合含有ポリイミドは、有\*



【0014】また、有機ジアミンとしては、例えば下記式(7)～(15)で表されるもののほか、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ジアミノジフェニルプロパン、ジアミノジフェニルスル

\*機酸二無水物と有機ジアミンと二官能性シロキサンモノマーとを反応させることにより得ることができ、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤に可溶であるものが好ましい。

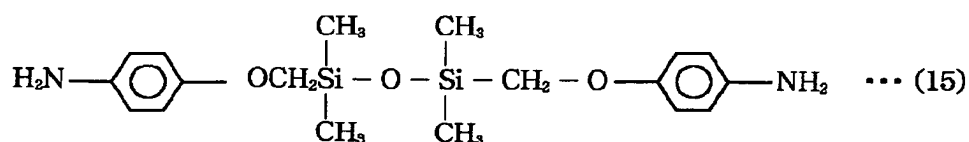
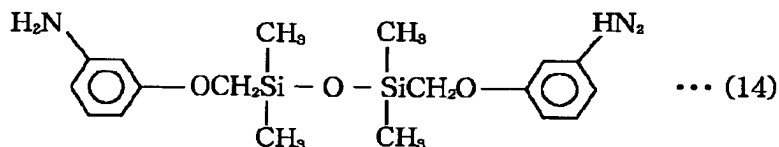
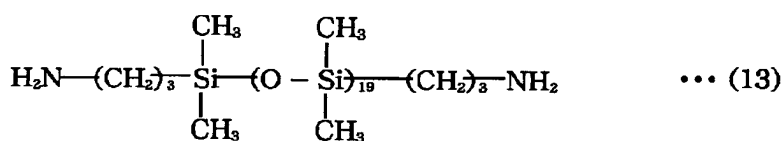
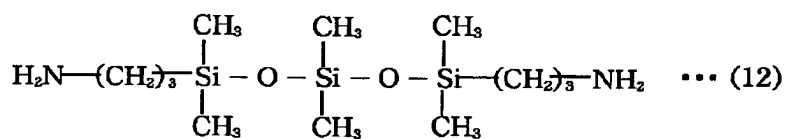
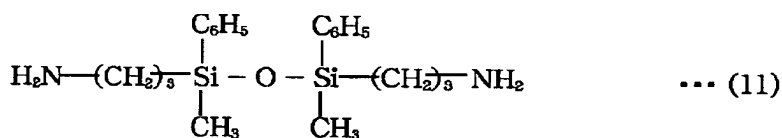
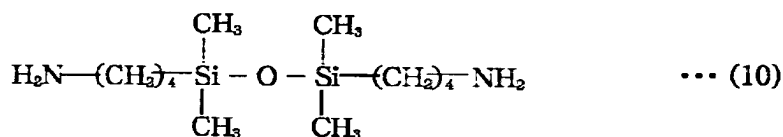
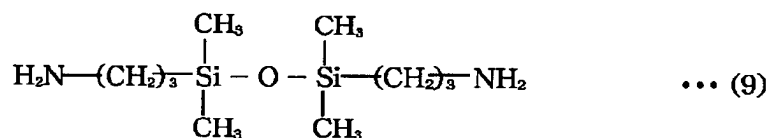
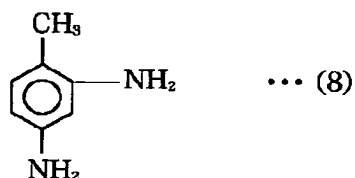
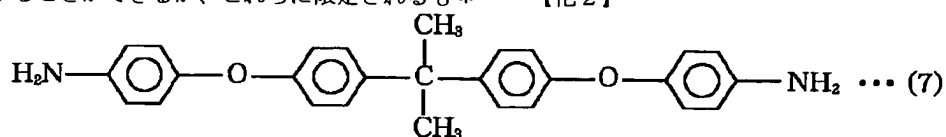
【0012】ここで、有機酸二無水物としては、例えば下記式(1)～(6)で表されるものを使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0013】

【化1】

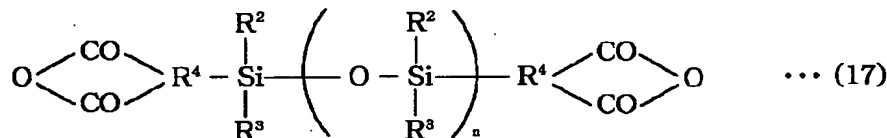
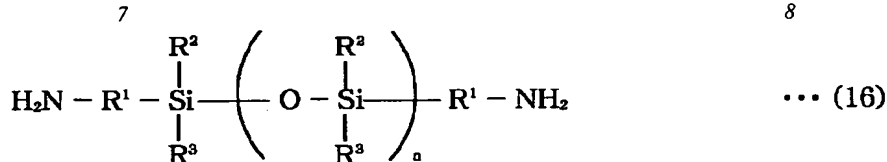
ホン、ジアミノベンゾフェノン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェ

ノキシ) フェニル] パーフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン  
 \*ののではない。  
 【0015】  
 【化2】  
 などを使用することができるが、これらに限定されるも\*



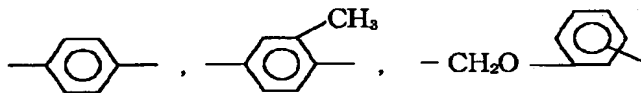
【0016】更に、二官能性シロキサンモノマーは下記式(16)、(17)で表されるものを使用することができるが、これに限定されるものではない。

【0017】  
 【化3】



【0018】ここで式(16)において、 $\text{R}^1$ は好ましくは炭素数1~18、特に好ましくは1~7の2価の有機基であり、例えば下記式で示すものが挙げられる。\*

\*【0019】  
【化4】

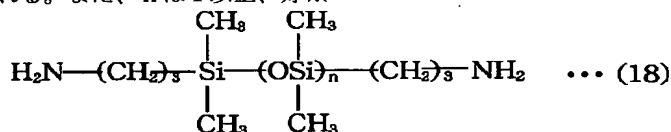


【0020】 $\text{R}^2, \text{R}^3$ は同一又は異種の好ましくは炭素数1~18、好ましくは1~7の1価の有機基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基及びこれらの基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子、シアノ基等で置換したクロロメチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基などが挙げられる。また、 $n$ は1以上、好

※ましくは1~100、更に好ましくは2~40の整数である。

【0021】なお、式(16)で表される二官能性シロキサンモノマーの具体例として下記式(18)で示すものが挙げられる。

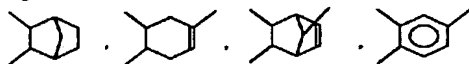
【0022】  
【化5】



【0023】一方、式(17)において $\text{R}^2, \text{R}^3, n$ は上記と同様の意味を示し、 $\text{R}^4$ は炭素数6~20の脂肪族環又は芳香族環を有する非置換又は置換の3価の有機基であり、例えば下記式で示すものが挙げられる。

【0024】

【化6】



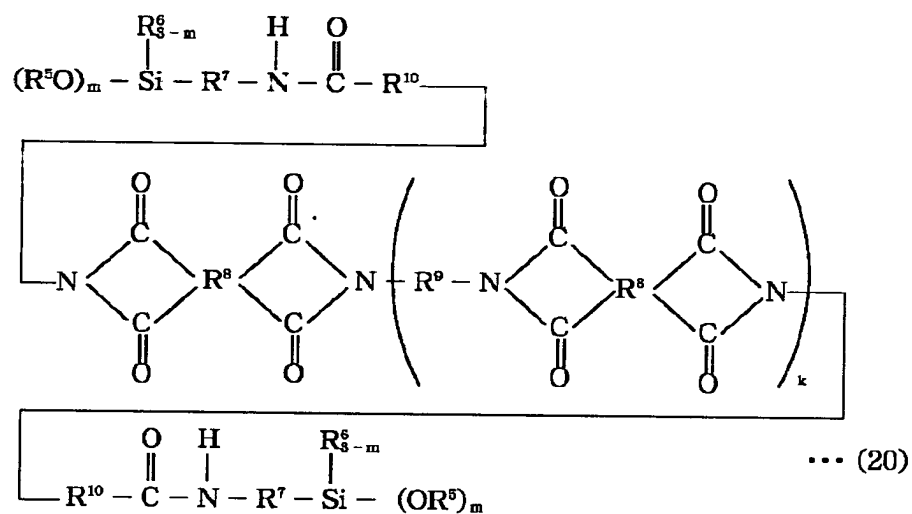
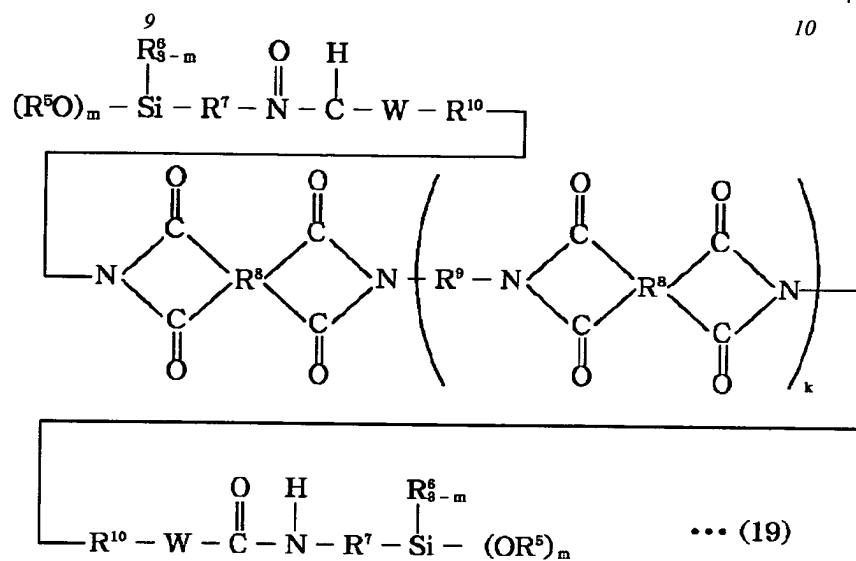
【0025】有機酸二無水物と有機ジアミンと二官能性

シロキサンモノマーとを反応させる際の使用量は、有機酸二無水物100モル%に対して有機ジアミン50~100モル%、二官能性シロキサンモノマー1~40モル%とすることが好ましい。

【0026】一方、分子鎖末端にアルコキシシリル基を有するポリイミドとしては下記式(19)~(23)で表されるものを使用することができる。

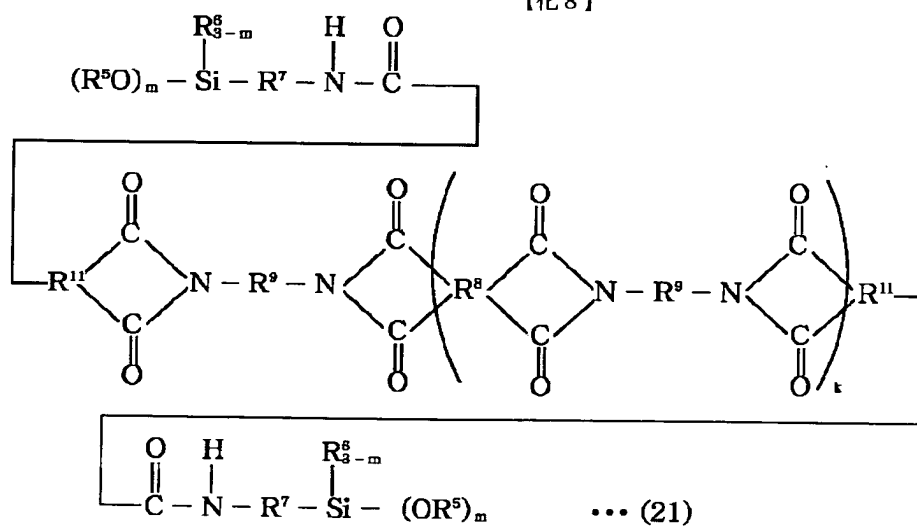
【0027】

【化7】



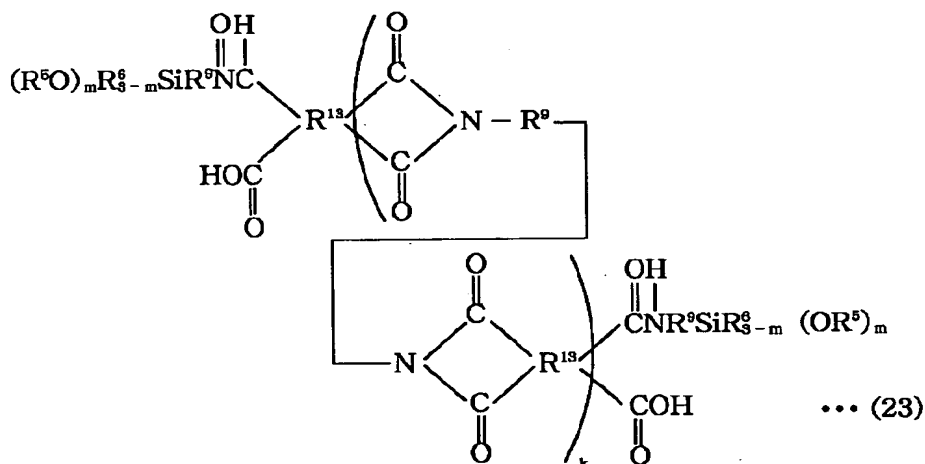
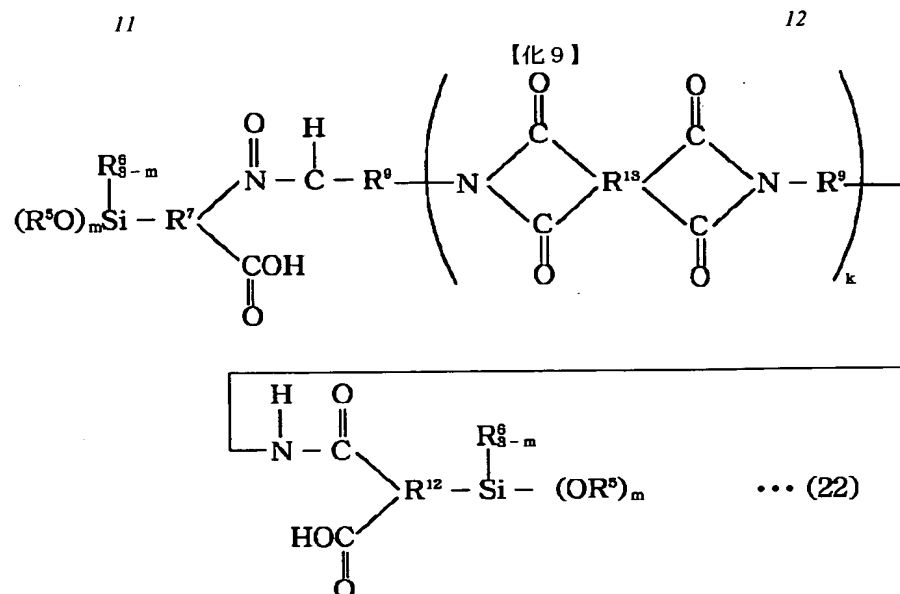
【0028】

【化8】





【0029】

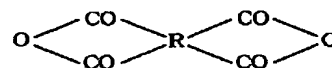


【0030】上記式において、 $R^5$ 、 $R^6$ は同一又は異種の炭素数1～10の非置換又は置換の1価炭化水素基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基及びこれらの基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子、シアノ基等で置換したクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基などが挙げられる。 $R^7$ は上記 $R^1$ と同様の2価の有機基である。

【0031】 $R^8$ は芳香族環又は脂肪族環を含む4価の有機基であり、具体的にはポリイミドを得る場合に用いる下記式で示される有機酸二無水物の $R$ に対応するものである。この場合、酸二無水物としては上述したものを挙げることができる。

【0032】

【化10】



【0033】また、 $R^9$ は2価の有機基であり、具体的にはポリイミドを得る場合に用いる下記式で示される有機ジアミンの $R'$ に対応するものである。この場合、ジアミンとしては上述したものを挙げることができる。

【0034】 $H_2N-R'-NH_2$ 

$R^{10}$ は芳香族環を含む2価の有機基であり、具体的には下記式で示すものなどが挙げられる。なお、 $W$ はO又はNHであり、 $m$ は1、2又は3、 $k$ は1以上、好ましくは1～50の整数である。

【0035】

【化11】

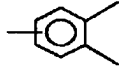


50 【0036】 $R^{11}$ は、芳香族環を含む3価の有機基であ

り、具体的には下記式で示すものなどが挙げられる。

【0037】

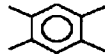
【化12】



【0038】R<sup>12</sup>は、上記R<sup>4</sup>と同様の芳香族環又は脂肪族環を含む3価の有機基であり、R<sup>14</sup>は芳香族環を含む4価の有機基で、具体的には下記式で示すものなどが挙げられる。

【0039】

【化13】



【0040】上記シロキサン結合含有ポリイミド及び／又は分子鎖末端にアルコキシシリル基を有するポリイミドと混合される高熱伝導性無機充填剤としては、従来公知のシリカ粉末、アルミナ粉末、窒化アルミニウム粉末、炭化けい素粉末、窒化ほう素粉末などを使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0041】上記シロキサン結合含有ポリイミド及び／又は分子鎖末端にアルコキシシリル基を有するポリイミドと無機充填剤との混合割合は、金属ベース基板の放熱特性の見地から、ポリイミド／充填剤が80容量％／20容量％～20容量％／80容量％、特に30容量％／70容量％～60容量％／40容量％の割合とすることが好ましい。無機充填剤の混合割合が20容量％より低いと放熱特性が損なわれる場合があり、また80容量％より高いと絶縁層の接着性が損なわれる場合がある。

【0042】上記ポリイミドと無機充填剤との混合はジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、N-メチル-2-ピロリド\*

\*ン等の有機溶剤の存在下で行うことができる。この場合、有機溶剤の配合量は上記樹脂100部に対して10～1000部とすることが好ましい。

【0043】本発明の金属ベース配線基板において、上記の樹脂組成物で形成される絶縁層の厚さは0.01～0.5mmとすることが好ましい。

【0044】上記絶縁層の上に形成する導体用金属箔としては、銅、アルミニウム、銅-アルミニウムクラッドなどを使用することができる。この場合、金属箔の厚さは0.01～1mmとすることが好ましい。

【0045】本発明の金属ベース配線基板を作製するには、例えばバーコート法、スクリーン印刷法などの方法で、シロキサン結合含有ポリイミド及び／又は分子鎖末端にアルコキシシリル基を有するポリイミドを含む樹脂組成物を金属ベース基板上に塗布し、乾燥機中において100～200℃で0.1～5時間、次いで200～300℃で0.1～5時間乾燥させた後、絶縁層の上に導体用金属箔を重ね合わせ、温度140～300℃、圧力0.01～200kg/cm<sup>2</sup>のプレス条件で1～30分間加圧する方法を採用することができる。

【0046】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0047】〔実施例1～4〕上記式(2)で表されるBPADA、式(5)で表されるBAPP、式(6)で表されるTDA、式(18)で表されるジアミノシロキサンをそれぞれ使用し、これらを表1に示す使用割合で反応させ、表1に示す分子量、ガラス転移温度を有するNo. 1～4のシロキサン結合含有ポリイミドを得た。

【0048】

【表1】

ポリイミドシロキサン	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
BPADA	100モル	100モル	100モル	100モル
BAPP	94	70	0	0
TDA	0	0	94	70
ジアミノシロキサン	n=9 6	n=9 30	n=9 6	n=9 30
分子量(×10 <sup>4</sup> )	7.91	7.76	4.65	3.03
ガラス転移点(℃)	190	138	205	136

【0049】次に、硫酸アルマイト処理したアルミニウム製ベース基板(100mm×50mm×2mm)の片面に、表1に示したシロキサン結合含有ポリイミドとアルミナ粉末との容積比が50:50となるように調製し、溶剤としてトリエチレングリコールジメチルエーテルを用いた表2に示す組成のポリイミド組成物をバーコート法によって塗布し、乾燥機中で150℃で1時間、

200℃で2時間乾燥した後に、電解銅箔(100mm×50mm×0.035mm)を重ね合わせ、温度220℃、圧力0.5kg/cm<sup>2</sup>のプレス条件で10分間加圧して熱プレスし、アルミニウム製ベース基板、絶縁層(シロキサン結合含有ポリイミド組成物)、銅箔の順に積層した構造の金属ベース配線基板を得た。

【0050】この金属ベース配線基板の耐電圧、銅箔1

80°ピール強度、漏れ電流、熱抵抗を測定した。結果を表2に併記する。

【0051】また、信頼性を確認するために温度80℃、湿度85%RHの雰囲気中で銅箔とアルミニウム製ベース基板との間に1250Vの直流電圧を印加し、2\*

\*000時間の耐久性試験を行った結果、漏れ電流の増加等の変化は見られず、絶縁性に優れたものであることが確認された。

【0052】

【表2】

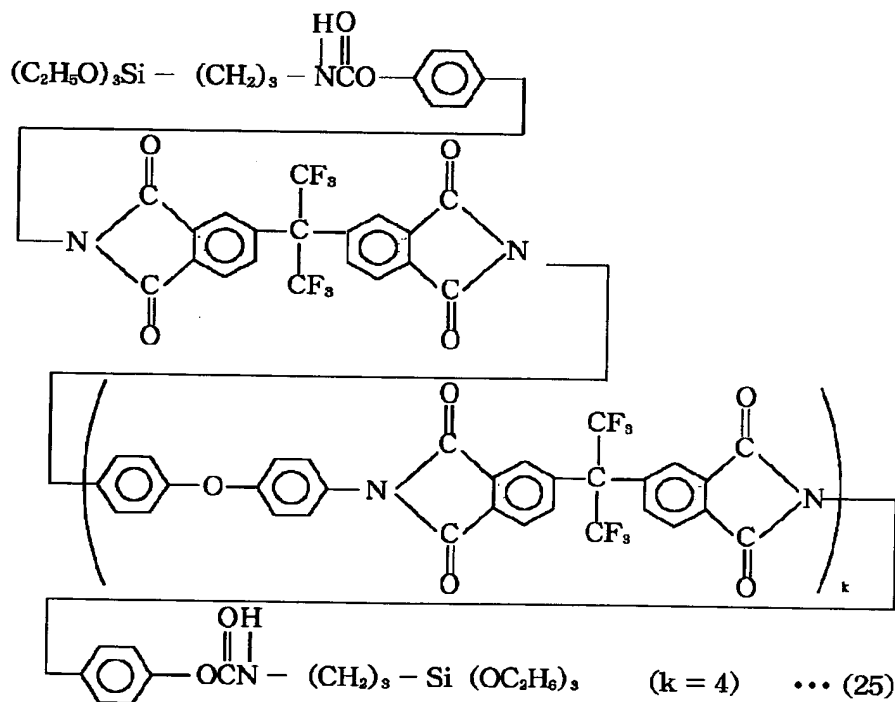
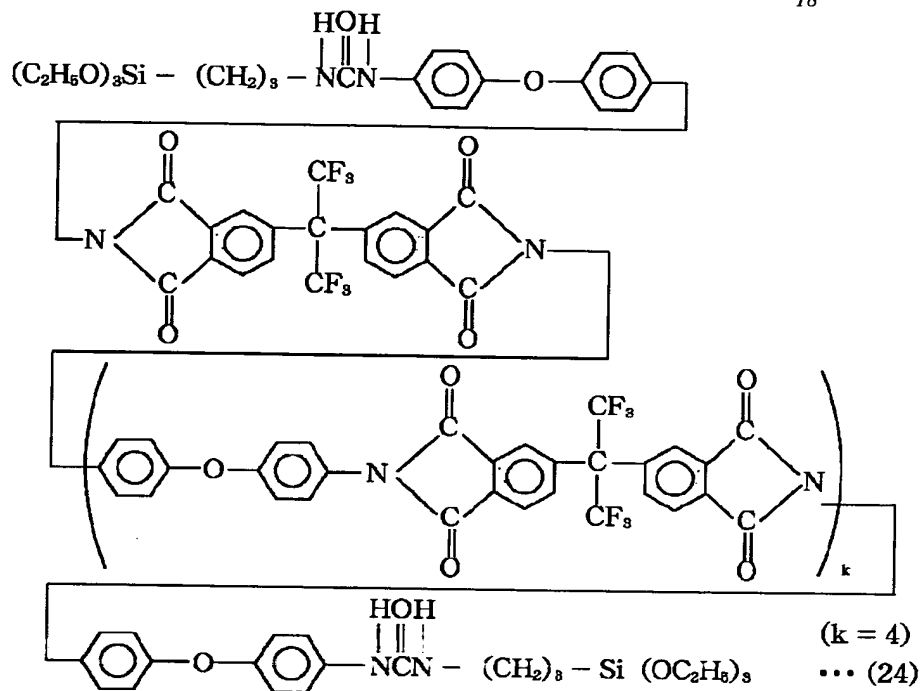
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ポリイミドシロキサン	No. 1 100重量部	No. 2 100重量部	No. 3 100重量部	No. 4 100重量部
アルミナ	312	312	312	312
トリエチレングリコール ジメチルエーテル	244	244	244	244
絶縁層膜厚 (μm)	95	97	99	96
耐電圧 (kV/60sec)	9.2	10.2	10.2	9.8
漏れ電流 (mA)	0.5	0.5	0.5	0.4
180°ピール強度 (kg/cm)	3.8	4.3	4.2	4.0
熱抵抗 (°C/W)	0.21	0.22	0.24	0.22

【0053】【実施例5, 6】硫酸アルマイト処理したアルミニウム製ベース基板(100mm×50mm×2mm)の片面に下記式(24)、(25)で示す分子鎖末端にアルコキシシリル基を有するポリイミド、窒化アルミニウム粉末を容積比で50:50となるように混合した表3に示す組成のポリイミド組成物をスクリーン印刷法を用いてコーティングし、乾燥機中で150℃で1時間、200℃で2時間乾燥した後に、電解銅箔(10

0mm×50mm×0.07mm)を重ね合わせ、温度240℃、圧力0.5kg/cm<sup>2</sup>の熱プレスで10分間加圧し、アルミニウム製ベース基板、絶縁層(分子鎖末端にアルコキシシリル基を有するポリイミド組成物)、銅箔の順に積層した構造の金属ベース配線基板を得た。

【0054】

【化14】



【0055】この基板の特性を実施例1と同様に測定したところ、表3に示す結果が得られた。

【0056】また、信頼性を確認するために、260℃、1時間のハンダ耐熱試験を行ったところ、銅箔の180°ピール強度の低下もなく、耐熱性に優れたものであることが確認された。

【0057】更に、実施例1と同様に温度80℃、湿度 50

85%RH雰囲気中で銅箔とアルミニウム製基板の間に1250Vの直流電圧を印加し、2000時間の耐久性試験を行った結果、漏れ電流の増加等の変化も見られず、絶縁性に優れたものであることが確認された。

【0058】

【表3】

	実施例5	実施例6
式(13)の化合物	100重量部	0重量部
式(14)の化合物	0	100
窒化アルミニウム粉末	256	258
トリエチレングリコールジメチルエーテル	250	250
絶縁層膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	97	99
耐電圧 ( $\text{kV}/60\text{sec}$ )	10.5	11.0
漏れ電流 ( $\text{mA}$ )	0.3	0.3
180°ピール強度 ( $\text{kg}/\text{cm}$ )	4.0	4.8
熱抵抗 ( $^{\circ}\text{C}/\text{W}$ )	0.18	0.19

【0059】〔実施例7～9〕上記シロキサン結合含有ポリイミドNo. 2と式(14)の分子鎖末端にアルコキシシリル基を有するポリイミドとアルミナ粉末とを表4に示す割合で配合した組成物を用い、実施例1と同様のアルミニウム製ベース基板、電解銅箔を用いて、これらを実施例1と同様の方法で積層し、金属ベース配線基板を得た。

\*

\*【0060】この基板の特性を実施例1と同様にして測定したところ、表4に示す結果が得られた。また、信頼性を確認するために、実施例5、6と同様にハンダ耐熱試験及び温度80℃、湿度85%RH電圧印加試験を行ったところ、良好な結果が得られた。

【0061】

【表4】

	実施例7	実施例8	実施例9
ポリイミドシロキサン	50重量部	70重量部	30重量部
アルコキシシリル基含有ポリイミド	50	30	70
アルミナ粉末	310	310	310
トリエチレングリコールジメチルエーテル	244	244	244
絶縁層膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	100	98	97
耐電圧 ( $\text{kV}/60\text{sec}$ )	9.8	9.7	9.9
漏れ電流 ( $\text{mA}$ )	0.4	0.4	0.4
180°ピール強度 ( $\text{kg}/\text{cm}$ )	5.2	5.0	4.9
熱抵抗 ( $^{\circ}\text{C}/\text{W}$ )	0.25	0.25	0.24

【0062】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性、耐電圧性、高湿下で使用した場合の信頼性に優れ、ハイブリッド集積

回路用として好適な金属ベース配線基板を得ることができる。

50

フロントページの続き

(72)発明者 島本 登

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(72)発明者 沖之島 弘茂

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

